

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama

Sidang 1997/98

KAT 443/3- Kaedah Elektroanalisis

Masa: (3 Jam)

Jawab mana-mana LIMA soalan.

Jawab setiap soalan dalam muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan.

[Maklumat-maklumat penting seperti jadual penurunan piawai, formula elektrokimia dan lain-lain dilampirkan bersama]. (10 muka surat).

- 1 (a) Berikan satu skema sel untuk membolehkan anda mencari nilai K_{sp} bagi AgI. Dengan menggunakan skema sel ini, terbitkan nilai K_{sp} untuk AgI sekiranya nilai E_{sel} yang diperolehi pada kepekatan iodida 0.015 M dan elektrod rujukan NHE ialah -0.0434 V. Buktikan jawapan anda.

(10 markah)

- (b) Berikan satu skema sel yang menggunakan sistem elektrod indikator kuprum sebagai katod dan SCE sebagai anod yang boleh digunakan bagi penentuan SCN^- . Kemudian terbitkan satu persamaan yang mengaitkan keupayaan sel yang disukat menggunakan sel di atas kepada $pSCN$ (anggaplah keupayaan simpangan cecair bernilai kosong).

(10 markah)

2. (a) Berikan satu rekabentuk lengkap elektrod pemilih ion bagi ion S^{2-} . Elektrod ini telah digunakan untuk menentukan amaun S^{2-} dalam air kumbahan. Satu alikuot air kumbahan dijadikan pH 13 dan kemudiannya dicairkan kepada 100 mL. Apabila elektrod di atas bersama elektrod kalomel tepu direndam di dalam larutan ini, ia memberikan keupayaan 0.337 V. Selepas penambahan 10.00 mL 2.50×10^{-3} M Na_2S , keupayaan yang diperolehi ialah 0.324 V. Kira kepekatan sulfida di dalam air kumbahan ini dalam nilai ppm.

(15 markah)

- (b) Jelaskan bagaimana penggunaan jejambat garam yang bersesuaian boleh mengurangkan kesan ralat keupayaan simpangan cecair dalam pengukuran potensiometri.

(5 markah)

3. (a) Berikan penjelasan kepada beberapa perkara dibawah:
- (i) Perbezaan di antara pengutuban kepekatan dan pengutuban kinetik.
 - (ii) Penggunaan kaedah pentitratan kulometri sentiasa memerlukan penambahan reagen pembantu.
 - (iii) Penggunaan kaedah elektrogravimetri tanpa penambahan bahan penyahkutub akan menghasilkan gas hidrogen di elektrod katod.

(10 markah)

- (b) Sekiranya 400 mL, larutan 0.15 M CuSO_4 dielektrolisiskan menggunakan katod dengan keluasan permukaannya 300 cm^2 dan arus permulaan 5 A, berapa lamakah masa yang diperlukan bagi mengeluarkan 99.99 % kuprum daripada larutan tersebut?

(10 markah)

4. Sebanyak 25.0 mL larutan 0.0100 M natrium fluorida telah dititratkan dengan 0.0100 M larutan lantanum nitrat berdasarkan tindakbalas berikut:



Data diperolehi adalah seperti berikut:

Isipadu $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (mL)	E lawan SCE (mV)
6.0	-247
7.0	-244
7.4	-236
7.8	-224
8.0	-214
8.2	-190
8.3	-164
8.6	-126
9.0	-111
9.5	-103
10.0	-100

- (i) Tentukan takat kesetaraan untuk pentitratan ini menggunakan kaedah terbitan pertama.
- (ii) Kira kepekatan F^- pada takat kesetaraan.

(15 markah)

- (b) Satu elektrod kalsium mempunyai pekali kepilihan k_{Ca^{2+}, Na^+} sebanyak 0.0030. Keupayaan elektrod ini lawan SCE dalam satu larutan $4.45 \times 10^{-4} \text{ M Ca}^{2+}$ ialah 0.214 V. Apakah keupayaannya melawan SCE dalam larutan yang sama tetapi mengandungi $2.74 \times 10^{-1} \text{ M Na}^+$?

(5 markah)

- 5 (a) Besi yang terdapat dalam satu sampel bijih seberat 0.854 g telah ditukarkan kepada besi(II) melalui satu kaedah pengolahan tertentu. Ia kemudiannya dioksidakan secara kuantitatif pada anod platinum pada keupayaan -1.0 V lawan SCE. Kuantiti cas elektrik yang diperlukan bagi menyempurnakan proses pengoksidaan tersebut telah ditentukan melalui kulometer kimia yang dilengkapi dengan anod platinum yang terendam di dalam larutan I^- berlebihan. Gas I_2 yang dibebaskan oleh arus yang melalui sel tersebut memerlukan 26.3 mL larutan $0.0197 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bagi mencapai takat akhir kanji. Berapakah peratus kandungan Fe_3O_4 di dalam sampel bijih tersebut?

(11 markah)

- (b) Perikan dengan ringkas perkara-perkara di bawah:
- (i) Punca ayunan yang terdapat di dalam polarografi arus terus.
 - (ii) Masalah ayunan dan arus pengecasan dapat diatasi melalui penggunaan polarografi denyut normal.
 - (iii) Analisis polarografi perlu dilakukan dalam keadaan tanpa O_2 dan tanpa pengacauan.

(9 markah)

6. (a) Suatu kajian polarografi melibatkan penurunan dua elektron ke atas larutan 5.14×10^{-4} M kuprum (II) di dalam 0.1 M KNO_3 . Larutan tersebut yang mengandungi beberapa kepekatan dietilenatriamina yang berbeza memberikan data berikut:

Kepekatan dietilenatriamina, M	$E_{1/2}$ lawan SCE, V
0	+0.016
0.020	-0.504
0.040	-0.520
0.100	-0.542
0.200	-0.559
0.400	-0.575
1.00	-0.602

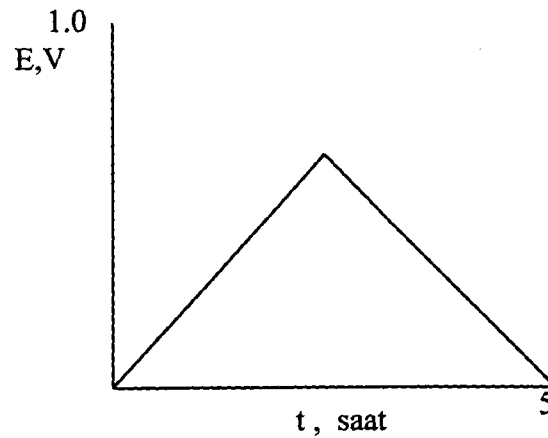
- (i) Tentukan formula bagi kompleks antara kuprum (II) dengan dietilenatriamina.
- (ii) Kirakan nilai pemalar pembentukan, K_f , bagi kompleks ini.

(12 markah)

- (b) Berdasarkan persamaan Ilkovic, terbitkan persamaan untuk analisis penambahan piawai bagi kaedah polarografi. Apakah kelebihan kaedah ini berbanding kaedah keluk penentuan? Apakah perbezaan kaedah ini dengan kaedah ion pemandu?

(8 markah)

7. (a) Dibawah adalah sejenis bentuk gelombang keupayaan yang digunakan dalam voltametri.



- (i) Berikan rajah gerakbalas voltamogram bagi bentuk gelombang keupayaan ini.
- (ii) Jelaskan kenapa bentuk gelombang keupayaan ini memberikan voltamogram arus berpuncak .
- (iii) Dengan mengambil satu contoh , terangkan bagaimana kita menggunakan kaedah ini bagi mengkaji mekanisme sesuatu sistem yang bertindakbalas di elektrod.

(20 Markah)

oooOOOooo

LAMPIRAN:

Jadual Berkala

Kumpulan																		
I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
		1.0 H 1																4.0 He 2
6.9 Li 3	9.0 Be 4	a = jisim atom relatif (<i>relative atomic mass</i>) X = simbol atom (<i>atomic symbol</i>) b = nombor atom (<i>atomic number</i>)										10.8 B 5	12.0 C 6	14.0 N 7	16.0 O 8	19.0 F 9	20.2 Ne 10	
23.0 Na 11	24.3 Mg 12											27.0 Al 13	28.1 Si 14	31.0 P 15	32.1 S 16	35.5 Cl 17	39.9 Ar 18	
39.1 K 19	40.1 Ca 20	45.0 Sc 21	47.9 Ti 22	50.9 V 23	52.0 Cr 24	54.9 Mn 25	55.8 Fe 26	58.9 Co 27	58.7 Ni 28	63.5 Cu 29	65.4 Zn 30	69.7 Ga 31	72.6 Ge 32	74.9 As 33	79.0 Se 34	79.9 Br 35	83.8 Kr 36	
85.5 Rb 37	87.6 Sr 38	88.9 Y 39	91.2 Zr 40	92.9 Nb 41	95.9 Mo 42	— Tc 43	101 Ru 44	103 Rh 45	106 Pd 46	108 Ag 47	112 Cd 48	115 In 49	119 Sn 50	122 Sb 51	128 Te 52	127 I 53	131 Xe 54	
133 Cs 55	137 Ba 56	La to Lu	178 Hf 72	181 Ta 73	184 W 74	186 Rc 75	190 Os 76	192 Ir 77	195 Pt 78	197 Au 79	201 Hg 80	204 Tl 81	207 Pb 82	209 Bi 83	— Po 84	— At 85	— Rn 86	
— Fr 87	— Ra 88	Ac to Lw																
139 La 57	140 Ce 58	141 Pr 59	144 Nd 60	— Pm 61	150 Sm 62	152 Eu 63	157 Gd 64	159 Tb 65	163 Dy 66	165 Ho 67	167 Er 68	169 Tm 69	173 Yb 70	175 Lu 71				
— Ac 89	— Th 90	— Pa 91	— U 92	— Np 93	— Pu 94	— Am 95	— Cm 96	— Bk 97	— Cf 98	— Es 99	— Fm 100	— Mv 101	— No 102	— Lw 103				

Substance	Formula	K_{sp}	pK_{sp}
Iron(III) hydroxide	$Fe(OH)_3$	2×10^{-39}	38.8
Iron(III) phosphate	$FePO_4$	4×10^{-27}	26.4
Lanthanum carbonate	$La_2(CO_3)_3$	4×10^{-34}	33.4
Lanthanum fluoride	LaF_3	1×10^{-29}	29.0
Lanthanum hydroxide	$La(OH)_3$	2×10^{-21}	20.7
Lanthanum oxalate	$La_2(C_2O_4)_3$	1×10^{-25}	25.0
Lead(II) bromate	$Pb(BrO_3)_2$	7.9×10^{-5}	5.10
Lead(II) bromide	$PbBr_2$	2.1×10^{-4}	5.68
Lead(II) carbonate	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	13.13
Lead(II) chloride	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	4.78
Lead(II) hydroxide	$Pb(OH)_2 / PbO$	8×10^{-16}	15.1
Lead(II) iodide	PbI_2	7.9×10^{-8}	7.80
Lead(II) sulfate	$PbSO_4$	1.6×10^{-7}	7.79
Lead(II) sulfide	PbS	3×10^{-28}	27.5
Magnesium ammonium phosphate	$MgNH_4PO_4$	3×10^{-13}	12.5
Magnesium carbonate	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}	7.46
Magnesium fluoride	MgF_2	6.6×10^{-9}	8.18
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	7.1×10^{-12}	11.15
Mercury(I) bromide	Hg_2Br_2	5.6×10^{-23}	22.25
Mercury(I) carbonate	Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}	16.05
Mercury(I) chloride	Hg_2Cl_2	1.2×10^{-18}	17.91
Mercury(I) chromate	Hg_2CrO_4	2.0×10^{-9}	8.70
Mercury(I) cyanide	$Hg_2(CN)_2$	5×10^{-40}	39.3
Mercury(I) iodate	$Hg_2(IO_3)_2$	1.3×10^{-18}	17.89
Mercury(I) iodide	Hg_2I_2	1.1×10^{-28}	27.95
Mercury(I) sulfate	Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}	6.13
Mercury(I) thiocyanate	$Hg(SCN)_2$	3.0×10^{-20}	19.52
Mercury(II) bromide	$HgBr_2$	1.3×10^{-19}	18.89
Mercury(II) sulfide	HgS	2×10^{-53}	52.7
Mercury(II) thiocyanate	$Hg(SCN)_2$	2.8×10^{-20}	19.56
Nickel sulfide	NiS	4×10^{-20}	19.4
Silver bromate	$AgBrO_3$	5.5×10^{-5}	4.26
Silver bromide	$AgBr$	5.0×10^{-13}	12.30
Silver carbonate	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	11.09
Silver chloride	$AgCl$	1.8×10^{-10}	9.74
Silver chromate	Ag_2CrO_4	1.2×10^{-12}	11.92
Silver cyanide	$AgCN$	2.2×10^{-16}	15.66
Silver hydroxide	$AgOH (Ag_2O)$	3.8×10^{-16}	15.42
Silver iodate	$AgIO_3$	3.1×10^{-4}	7.51
Silver iodide	AgI	8.3×10^{-17}	16.08
Silver phosphate	Ag_3PO_4	2.8×10^{-18}	17.55
Silver sulfate	Ag_2SO_4	1.5×10^{-5}	4.83
Silver sulfide	Ag_2S	8×10^{-51}	50.1
Silver thiocyanate	$AgSCN$	1.1×10^{-12}	11.97
Strontium carbonate	$SrCO_3$	9.3×10^{-10}	9.03
Strontium iodate	$Sr(IO_3)_2$	3.3×10^{-7}	6.48
Strontium oxalate	SrC_2O_4	4×10^{-7}	6.4

Keupayaan Piawai.

Kupel Elektrod	Keupayaan, V Vs S.C.E
$A^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.7991
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.222
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.763
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(p) + 2Cl^-$	+0.244

Persamaan-persamaan Elektrokimia

$$-J_o(x,t) = \frac{D \partial C_o(x,t)}{\partial x}$$

$$\left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right]_x = D \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right]_x$$

$$i_t = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$i_t = nFAC_o (D/\pi t)^{1/2}$$

$$i_{net} = nFAK_{s,h} \left[C_o e^{-\alpha n f (E - E^o) / RT} - C_R e^{(1-\alpha) n f (E - E^o) / RT} \right]$$

$$E = E^o \pm \frac{RT}{nF} \ln a_m^{n+}$$

$$E_{obs} = K \pm \frac{0.0591}{n} pM$$

$$\Delta E = S \log \left(\frac{C_o + C\Delta}{C_o} \right)$$

$$i_d = 607n CD^{1/2} m^2 / 3 t_d^{1/6}$$

$$i_c = 0.00566C_{dl} [E_{cm} - E] M^{2/3} t^{-1/3}$$

$$C_u = \frac{C_s V_s I d_1}{(V_u + V_s) I d_2 - V_u I d_1}$$

$$E_{1/2}(k) = E_{m^{n+}, M(HG)}^0 - \frac{0.059}{n} \log K_f + 0.059 \log \left[\frac{(Hg)}{D_{MXp}} \right]^{1/2} - \frac{0.059}{n} p \log [x^-]$$

$$E_{1/2}(k) - E_{1/2}(b) = \frac{-0.059}{n} \log K_f - \frac{0.059}{n} p \log [x^-]$$

$$W = \frac{QM}{nF}$$